



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUIL 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er dépôt

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e R / 210502

<p>REMISSION DES PIÈCES</p> <p>Réservez à l'INPI</p> <p>DATE : 1 SEPT 2003</p> <p>LIEU : 75 INPI PARIS</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT : 0310350</p> <p>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</p> <p>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI : 01 SEP. 2003</p> <p>Vos références pour ce dossier (facultatif) : DB4328/FR/JS</p>		<p>1. NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>CABINET JP COLAS 37 Avenue Franklin Roosevelt 75008 PARIS</p>
<p>Confirmation d'un dépôt par télécopie</p> <p><input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p>		<p>2. NATURE DE LA DEMANDE</p> <p>Cochez l'une des 4 cases suivantes</p> <p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p> <p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p> <p>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/></p> <p>Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/></p> <p>N° Date <input type="text"/> N° Date <input type="text"/> N° Date <input type="text"/></p>
<p>3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>Pièce crue destinée à la fabrication d'un produit réfractaire fritté présentant un comportement au bullage amélioré</p>		
<p>4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="text"/></p> <p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="text"/></p> <p>Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="text"/></p> <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>
<p>5. DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique</p>		
<p>Nom ou dénomination sociale : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN</p>		
<p>Prénoms</p>		
<p>Forme juridique : Société par actions simplifiée</p>		
<p>N° SIREN : 314141362251</p>		
<p>Code APE-NAF</p>		
<p>Domicile ou siège</p>	<p>Rue : Les Miroirs 18 Avenue d'Alsace</p>	
	<p>Code postal et ville : 91214100 COURBEVOIE</p>	
	<p>Pays : FRANCE</p>	
<p>Nationalité : FRANCAISE</p>		
<p>N° de téléphone (facultatif)</p>		<p>N° de télécopie (facultatif)</p>
<p>Adresse électronique (facultatif)</p>		
<p><input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>		

Remplir impérativement la 2^{me} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**
**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2**

BR2

REMISSION DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	1 SEPT 2003	
LEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	0310350	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (S'il y a lieu)			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET JP COLAS	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	37 Avenue Franklin D. Roosevelt	
	Code postal et ville	75100 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
E. POIDATZ - CPI 92-1199		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
		M. ROCHE	

L'invention se rapporte à un produit réfractaire fritté alumineux, à un procédé de fabrication de ce produit réfractaire, et à une pièce crue, ou « préforme », destinée à être frittée pour obtenir ce produit réfractaire.

5 Parmi les produits réfractaires, on distingue les produits fondus et coulés et les produits frittés.

A la différence des produits frittés, les produits fondus et coulés comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire reliant des grains cristallisés. Les 10 problèmes posés par les produits frittés et par les produits fondus et coulés, et les résolutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Une composition mise au point pour fabriquer un produit fondu et coulé n'est donc pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un produit fritté et réciproquement.

15 Les produits frittés sont obtenus par mélange de matières premières appropriées puis mise en forme à cru de ce mélange et cuisson de la forme crue résultante à une température et pendant un temps suffisants pour obtenir le frittage de cette forme crue. Cette cuisson peut s'effectuer dans des fours de cuisson ou bien *in situ* dans le four de verrerie pour les produits vendus crus ou non façonnés.

20 Les produits frittés, selon leur composition chimique et leur mode de préparation, sont destinés à des industries très variées.

Parmi les produits frittés, les produits alumine-zircone-silice, couramment appelées AZS, ainsi que les produits dits alumineux sont utilisés dans les zones des fours de fusion du verre.

25 Les produits tels que ceux décrits dans FR 2 552 756 au nom de Emhart Industries conviennent généralement bien. Des produits tels que le BPAL, le ZA33 ou le ZIRAL, produits et commercialisés par Saint-Gobain SefPro sont également particulièrement bien adaptés et aujourd'hui très largement utilisés. Cependant, avec certaines compositions de verre récentes, la formation de bulles a été observée. Ces 30 bulles sont générées au contact des produits réfractaires constituant le four et sont ensuite piégées dans le verre donnant lieu à des défauts rédhibitoires.

Il existe donc un besoin pour un produit fritté induisant un phénomène de bullage réduit et utilisable dans les fours de verrerie. La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

A cet effet, l'invention propose une pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, suivante :

40 % ≤ Al₂O₃ ≤ 94 %,
5 0 % ≤ ZrO₂ ≤ 41 %,
3 % ≤ SiO₂ ≤ 22 %,
1 % < Y₂O₃ + V₂O₅ + TiO₂ + Sb₂O₃ + Yb₂O₃ + Na₂O.

10 Comme nous le verrons plus loin, avantageusement, les produits réfractaires frittés obtenus à partir de cette pièce crue induisent un phénomène de bullage réduit.

Selon d'autres caractéristiques préférées de l'invention :

- TiO₂ ≥ 2%.
- La teneur totale Y₂O₃ + V₂O₅ + TiO₂ + Sb₂O₃ + Yb₂O₃ + Na₂O est inférieure ou égale à 5%. En effet, au delà de cette valeur, les phases cristallines principales peuvent être modifiées, entraînant une dégradation d'autres propriétés des produits (résistance à la corrosion ou lâcher de défauts par exemple).
- La teneur totale en Y₂O₃ + V₂O₅ + TiO₂ + Sb₂O₃ + Yb₂O₃ + Na₂O est supérieure à 1%; de préférence à 2%, de préférence encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Avantageusement, une teneur élevée en Y₂O₃ + V₂O₅ + TiO₂ + Sb₂O₃ + Yb₂O₃ + Na₂O améliore en effet le comportement au bullage du produit.
- La teneur d'au moins un oxyde parmi Y₂O₃, V₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃, Yb₂O₃ et Na₂O, de préférence parmi Y₂O₃, V₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃, et Yb₂O₃, de préférence encore parmi Y₂O₃ et TiO₂, est supérieure à 1%, de préférence à 2%, de préférence encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. TiO₂ et Y₂O₃ sont les oxydes préférés parmi Y₂O₃, V₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃, Yb₂O₃ et Na₂O. En effet, ils permettent d'obtenir de très bons résultats à un coût réduit. En revanche, l'emploi de Na₂O peut être préjudiciable vis-à-vis de la faisabilité industrielle, la formation possible de néphéline (2SiO₂Al₂O₃Na₂O) pouvant conduire à des défauts.

L'invention se rapporte également à un produit réfractaire obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'invention, et ayant donc une composition chimique minérale moyenne en oxydes conforme à celle d'une pièce crue selon l'invention.

En effet, la composition en oxydes du produit fritté est sensiblement égale à 5 celles de la pièce crue et du mélange de départ.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit réfractaire selon l'invention dans une zone d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

10 L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un produit réfractaire fritté comportant au moins les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'invention à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , en pourcentage en poids sur 15 la base des oxydes minéraux,
- b) frittage de ladite pièce crue.

Avantageusement, en ajoutant une quantité supérieure à 1 % d'un constituant comportant au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et 20 Na_2O , on s'assure que cette quantité dépasse 1 % dans le produit fabriqué, quel que soit le taux d'impuretés des matières premières utilisées.

Par « pièce crue », on entend la pièce avant frittage. Le frittage correspond à la consolidation thermique du matériau. Il s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité et d'un retrait dimensionnel. La pièce crue est classiquement constituée d'oxydes minéraux (composition chimique minérale), d'eau 25 et de composés organiques (liants) permettant d'assurer la tenue mécanique de la pièce. L'eau et les liants organiques sont éliminés au cours du cycle thermique de frittage.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

30 Dans ces exemples, les matières premières employées ont été choisies parmi :

- des grains de taille comprise entre 0 et 20 mm, obtenus par broyage de produits réfractaires électrofondus tels que l'ER-1681 ou l'ER-1711, produits et

commercialisés par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits contiennent en pourcentage en poids, sur la base des oxydes : 32 à 54% de ZrO_2 , 36 à 51% d' Al_2O_3 , 2 à 16% de SiO_2 et 0,2 à 1,5% de Na_2O ;

- des grains d'alumine tabulaire contenant plus de 99% d'alumine et dont la taille 5 est comprise entre 40 μm et 3,5 mm ;
- des grains de mullite fondue ou frittée, par exemple une poudre qui contient 10 76,5% d' Al_2O_3 et 22,5% de SiO_2 et dont la grosseur des particules varie de 0,7 à 3 mm ;
- des produits à forte teneur en zircone, tels que la CS10 ou la CC10, 15 commercialisées par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits contiennent plus de 99% de ZrO_2 et le diamètre médian (D50) des particules de zircone est de 3,5 μm ;
- de l'alumine réactive, ou un mélange d'alumines réactives, contenant plus de 15 99% d' Al_2O_3 , le diamètre médian des particules d'alumine réactive pouvant varier de 0,5 μm à 3 μm ;
- de l'alumine électrofondu dont les particules ont une taille comprise entre 0,04 et 0,5 mm ;
- de la fumée de silice commercialisée par la Société Européenne des Produits 20 Réfractaires. Cette silice vitreuse contient plus de 93% de silice (SiO_2) et se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont un diamètre médian de 1 μm maximum ;
- un ciment hydraulique ou un mélange de différents ciments ; on préfère utiliser un ciment à forte teneur en alumine, tel que le CA25 de la société Alcoa. Le CA25 contient plus de 78% d' Al_2O_3 et moins de 19% de CaO .
- 25 - du zircon sous forme de sable ou bien micronisé et contenant 33% de silice,
- de l'oxyde d'yttrium, de titane, de vanadium, d'ytterbium et/ou d'antimoine de pureté supérieure à 99%,
- du carbonate de calcium Na_2CO_3 .

Des blocs réfractaires frittés ont été fabriqués selon un procédé comportant 30 classiquement les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange de matières premières,
- b) formation d'une pièce crue à partir dudit mélange,
- c) frittage de ladite pièce crue.

A l'étape a), les matières premières ont été dosées de manière que le 35 mélange ait la composition chimique minérale pondérale moyenne désirée, puis

mélangées en présence d'eau et d'au moins un dispersant, par exemple un phosphate de sodium.

Le mélange a ensuite été coulé dans un moule de dimensions 230 mm x 114 mm x 64 mm de manière à former une pièce crue ayant une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être manipulée.

La pièce crue a alors été frittée à une température comprise entre 1300°C et 1500°C, de manière à former un bloc réfractaire.

Sur les différents exemples de blocs réalisés, des échantillons ont été prélevés pour réaliser des tests de bullage. L'échantillon de produit réfractaire 10 constitue un creuset dont l'épaisseur des parois est de 5 mm, de diamètre intérieur de 30 mm.

Dans ce test, l'échantillon contient du verre. Le type de verre est indiqué dans le tableau 1. Il peut s'agir d'un verre sodocalcique classique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

15 Le creuset contenant le verre est ensuite porté à la température souhaitée (1250°C pour le SCC et 1150-1250°C pour le verre SCEB) sous air pendant 30 heures pour reproduire les conditions de température et d'atmosphère caractéristiques des conditions d'utilisation industrielles.

20 On mesure ensuite l'indice de bullage (IB), compris entre 1 (minimum de bullage) et 10 (bullage intense), correspondant au nombre de bulles de gaz emprisonnées dans le verre après refroidissement. L'indice de bullage est considéré comme bon s'il est inférieur ou égal à 5.

25 L'analyse chimique de différents produits testés et les résultats des tests sont donnés dans le tableau 1. L'analyse est une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Le complément correspond à CaO et aux impuretés telles que MgO, K₂O et Fe₂O₃.

Tableau 1

Test	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
1	75,5	10,5	12,5		0	SCEB	9
2	75,0	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	0,5	SCEB	9
3	74,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	1	SCEB	5
4	74,0	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	1,5	SCEB	4
5	73,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	2	SCEB	2
6	72,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	3	SCEB	2
7	71,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	4	SCEB	2
8	70,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	5	SCEB	2
9	70,0	19,0	10,0		0	SCEB	9
10	68,0	19,0	10,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
11	67,0	19,0	10,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	5
12	53,0	28,5	16,0		0	SCEB	6
13	51,0	28,5	16,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
14	93,0	0,0	6,0		0	SCEB	8
15	91,5	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	1,5	SCEB	5
16	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
17	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
18	90,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	5
19	89,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	4	SCEB	5
20	93,0	0,0	6,0		0	SCC	6
21	92,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	1	SCC	5
22	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCC	5
23	90,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	3	SCC	4
24	89,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	4	SCC	4
25	48,0	30,0	20,0		0	SCEB	7
26	46,0	30,0	20,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	3
27	45,0	30,0	20,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
28	45,0	28,0	22,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
29	42,0	33,0	20,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3

Tableau 1 (suite)

Test	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
30	91,5	0,0	6,0	TiO ₂	1,5	SCEB	7
31	91,0	0,0	6,0	TiO ₂	2	SCEB	5
32	90,0	0,0	6,0	TiO ₂	3	SCEB	3
33	88,5	0,0	6,0	TiO ₂	4,5	SCEB	3
34	40,0	32,0	22,0	TiO ₂	4,0	SCEB	4
35	92,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	1,0	SCEB	5
36	90,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	3	SCEB	2
37	89,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	4,0	SCEB	2
38	91,5	0,0	6,0	V ₂ O ₃	1,5	SCEB	4
39	90,5	0,0	6,0	V ₂ O ₃	2,5	SCEB	4
40	91,0	0,0	6,0	Yb ₂ O ₃	1,0	SCEB	4
41	90,0	0,0	6,0	Yb ₂ O ₃	2,0	SCEB	3
42	92,0	0,0	6,0	Na ₂ O	1,0	SCEB	5
43	90,5	0,0	6,0	Na ₂ O	2,5	SCEB	5
44	93,0	0,0	4,0	Y ₂ O ₃	2,0	SCC	4
45	94,0	0,0	4,0	Y ₂ O ₃	1	SCC	5
46	90,0	0,0	5,0	TiO ₂	4,0	SCEB	3
47	71,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃ (2)+TiO ₂ (2)	4,0	SCEB	2
48	70,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃ (3)+Sb ₂ O ₃ (2)	5,0	SCEB	2
49	98,5	0,0	5,0	Y ₂ O ₃ (2,5)+Yb ₂ O ₃ (2)	4,5	SCEB	3
50	40	40	15	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
51	42	37	16	Y ₂ O ₃	3	SCEB	4
52	95	0	3	Y ₂ O ₃	2	SCC	5

5 Ces exemples permettent de constater qu'un ajout total d'un ou plusieurs des oxydes Y₂O₃, V₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃, Yb₂O₃, et Na₂O au-delà de 1 % et, de préférence, au delà de 1,5% permet de réduire le bullage et ainsi de diminuer considérablement la formation de défauts dans le verre.

10 La comparaison des exemples 14 et 30 permet de constater que l'ajout de 1,5% de TiO₂ a un effet positif sur l'indice de bullage. La comparaison des exemples 30 et 31 montre cependant qu'une teneur en TiO₂ supérieure à 2 % est préférable

quand TiO_2 constitue le seul oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 , et Na_2O à avoir été ajouté.

L'analyse cristallographique des produits de l'invention révèle une phase principale de corindon, éventuellement associée à de la mullite et de la zircone.

5 Par ailleurs, lorsque la zircone est présente, on trouve de la zircone sous forme monoclinique ou quadratique. Ainsi, les teneurs en $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O$ de l'invention sont-elles insuffisantes pour stabiliser complètement la zircone. De plus, on constate que ces oxydes permettent de diminuer le bullage sur des produits alumineux ne contenant pas de zircone.

10 L'invention n'est donc pas liée à une stabilisation de la zircone.

Sans être lié par aucune théorie, la Demanderesse explique les performances des produits selon l'invention de la manière suivante.

15 Il est connu que la mullite résulte d'une réaction de l'alumine et de la silice lors de l'étape de frittage. La présence, dans la pièce crue, d'un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 , et Na_2O permettrait de limiter avantageusement la disponibilité de l'alumine et/ou la silice susceptible de réagir pour former de la mullite dans la fraction fine (grains inférieurs à 50 μm). La formation de mullite serait donc diminuée.

Or, la mullite dans la fraction fine favorise le phénomène de bullage.

20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit et représenté fourni à titre d'exemple illustratif et non limitatif.

REVENDEICATIONS

1. Pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne suivante, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux :

5 $40\% \leq Al_2O_3 \leq 94\%$,
 $0\% \leq ZrO_2 \leq 41\%$,
 $3\% \leq SiO_2 \leq 22\%$,
 $1\% < Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O$.

10 2. Pièce crue selon la revendication 1, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $TiO_2 \geq 2\%$.

15 3. Pièce crue selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O \leq 5\%$.

20 4. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O > 2\%$.

25 5. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O > 3\%$.

30 6. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 1 %.

35 7. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 2 %.

8. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 3 %.

5 9. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

$$Y_2O_3 \geq 1\%.$$

10. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

10 $Y_2O_3 \geq 2\%.$

11. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

$$Y_2O_3 \geq 3\%.$$

12. Produit réfractaire fritté obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15 13. Utilisation d'un produit réfractaire fritté selon la revendication 12 dans une zone terminale d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

14. Procédé de fabrication d'un produit réfractaire fritté comportant au moins les 20 étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
- 25 b) frittage de ladite pièce crue.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

INV

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	DB4328/FR/JS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03/10350
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
Pièce crue destinée à la fabrication d'un produit réfractaire fritté présentant un comportement au bullage amélioré	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN
Les Miroirs
18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	AVEDIKIAN	
Prénoms	Richard	
Adresse	Rue	Av. Alphonse Daudet
	Code postal et ville	18 141410 ROBION
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom	BOUSSANT-ROUX	
Prénoms	Yves	
Adresse	Rue	1350 Chemin de la Verdière
	Code postal et ville	18 141410 MONTFAVET
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom	GUIGONIS	
Prénoms	Jacques	
Adresse	Rue	250 Chemin Puy Redon
	Code postal et ville	18 1412110 PERNES LES FONTAINES
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

~ 1 SEP, 2003



E. POIDATZ - CPI 92-1199

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.